 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen.

Von Dr. **J. M. Eder.**

Das Ferrooxalat ist in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig und hat eine sehr geringe reducirende Wirkung. Die Lösung des Ferrooxalates in Kaliumoxalat, sowie das feste Kalium-Ferrooxalat nimmt begierig Sauerstoff auf und geht in Kalium-Ferridoxalat über. Die reducirende Kraft einer Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist trotz ihrer etwaigen, mehr oder weniger stark saueren Reaction eine ausserordentliche; sie ist unvergleichlich grösser als die des Eisenvitriols oder eines anderen unorganischen Ferrosalzes und hierin dem Ferroformiat, -acetat, -lactat, -salicylat u. a. weit überlegen. Ihre Wirkung ist jener einer alkalischen Ferrohydrat-, oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder kalischen Pyrogalluslösung ähnlich.

Die durch das Kalium-Ferrooxalat bewirkten Reductionen sind um so interessanter, als andere derartige weitgehende Desoxydationen meistens nur durch alkalische Lösungen bewirkt werden. Mit diesem Salze aber treten sie nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei sauerer Reaction ein.[1]

Die Lösung des Kalium-Ferrooxalates stelle ich durch Kochen von Ferrooxalat mit einer 10- bis 30percentigen Lösung von Kaliumoxalat her, oder, was noch viel einfacher ist, durch Vermischen einer concentrirten Eisenvitriollösung mit soviel einer

---

[1]) Sobald man zu der Lösung des Kalium-Ferrooxalates zu viel Säure hinzufügt, scheidet sich körniges Ferrooxalat als gelber Niederschlag aus, weil Kaliumbioxalat nur ein geringes Lösungsvermögen für Ferrooxalat besitzt.

concentrirten Kaliumoxalatlösung, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit auflöst.

Diese Lösung bewirkt folgende Reactionen:

1. Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid und Silbernitrat werden vollständig zu Metall reducirt. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (auf welche Eisenvitriol ohne Wirkung ist) werden langsam, mit der Zeit aber und namentlich beim Erwärmen vollständig zu Silber reducirt; vorhergehendes Aussetzen dieser Verbindungen an das Licht bewirkt eine raschere Reduction derselben.[1] Noch mehr beschleunigt Wärme den Process.

2. Kupferacetat oder Kalium-Kupferoxalat wird sehr langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Kalium-Ferrooxalat zu Oxydul, ja selbst zu Metall reducirt.

3. Quecksilberchlorid damit erwärmt, scheidet metallisches Quecksilber aus.

4. Berlinerblau wird bei gewöhnlicher Temperatur in Ferrocyaneisenkalium, d. i. das sogenannte „weisse Kalium-Eisen-Cyanür", das sich beim Vermischen von Eisenvitriol mit Ferrocyankalium bildet, verwandelt. Die Entfärbung des frisch gefällten Berlinerblaues durch Kalium-Ferrooxalat tritt momentan ein. Diese Umwandlung des Berlinerblau in „Weiss" ist neu und kann zu einer neuen Darstellungsweise dieser Verbindung führen.

5. Turnbullblau wird ebenfalls durch Kalium-Ferrooxalat zu diesem weissen „Ferrocyaneisenkalium" reducirt. Sehr schön kann man diesen Process beobachten, wenn man zu einer concentrirten Ferrooxalatlösung Ferridcyankalium hinzufügt. Es bildet sich hiebei kein blauer, sondern der erwähnte weisse Niederschlag.[2]

---

[1] Das belichtete Bromsilber wird in wenigen Augenblicken durch Kalium-Ferrooxalat zu Metall reducirt, das vom Lichte nicht afficirte bei geeigneter Behandlung erst nach einer oder mehreren Stunden. Demzufolge wird dieses Salz zur Entwicklung von latenten Lichtbildern auf Bromsilber benützt. Über die Verwendung und Eigenthümlichkeiten des Ferrooxalat-Entwicklers bei photographischen Processen habe ich in der „Photographischen Correspondenz" 1879, Bd. 16, p. 223 sehr ausführlich berichtet.

Durch diese Reaction erkläre ich auch folgenden merkwürdigen photochemischen Process: Ein mit überschüssigem Kalium-Ferridoxalat (dem smaragdgrünen oxalsaurem Eisenoxyd-Kali) und Ferrocyankalium erzeugter blauer Niederschlag von Turnbullblau wird im Lichte unter dem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

6. Indigoblau wird durch Kalium-Ferrooxalat zu Indigoweiss reducirt; noch leichter werden Lösungen von Indigoblauschwefelsäure unter Bildung von Indigoweiss entfärbt. Dies ist das erste Beispiel einer raschen und vollständigen Reduction des Indigoblau durch ein sauer reagirendes Ferrosalz. — Pikrinsäure wird in der Wärme dadurch ebenfalls rasch reducirt.

Diese Beispiele zeigen, dass das Kalium-Ferrooxalat ganz eigenartige Reactionen bewirkt und viele Reductionsprocesse nur durch diese Verbindung oder unter anderen Modalitäten als durch andere ähnliche Körper eingeleitet und durchgeführt werden können, wesshalb es auch zu anderweitigen Versuchen ins Auge gefasst werden soll.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Jänner 1880.

Einflusse des überschüssigen Ferridsalzes allmälig weiss, im Dunklen aber, besonders beim Schütteln mit Luft, wieder blau; im Lichte tritt wieder Entfärbung ein u. s. f. Offenbar wird im Lichte das Kalium-Ferridoxalat zu Kalium-Ferrooxalat reducirt und dieses entfärbt das Berliner- oder Turnbullblau; das im Lichte secundär entstandene weisse Ferrocyaneisenkalium wird aber bekanntlich an der Luft wieder allmählig blau. Ich erhielt nach diesem Princip auf Papier directe positive Lichtbilder, konnte sie aber nicht fixiren.